

Синтез микронных частиц со структурой ядро-оболочка Fe – Fe₄N при низкотемпературном газовом азотировании порошков железа в потоке аммиака

А. Г. Гнедовец, А. Б. Анкудинов, В. А. Зеленский, Е. П. Ковалев,
Х. Вишневецкая-Вайнерт, М. И. Алымов

Исследован синтез однофазных оболочек γ -Fe₄N на поверхности частиц железа микронных размеров при низкотемпературном газовом азотировании порошка карбонильного железа в потоке аммиака. Показано, что синтез частиц с такой структурой возможен при одновременном контроле ряда параметров процесса: температуры, степени диссоциации аммиака и времени обработки. Установлено, что при температуре $T = 400$ °С и азотном потенциале атмосферы $r_N \approx 1,3$ атм^{-1/2} оболочки толщиной порядка 1 мкм формируются на частицах через ~15 – 20 мин, а через ~60 мин обработки порошок состоит из одной γ -Fe₄N фазы. Рассмотрены механизмы формирования микрочастиц со структурой ядро-оболочка. Разработана качественная модель химико-термической обработки микронных порошков железа с учетом диффузионных процессов переноса молекул аммиака в поровом пространстве засыпки порошка и атомарного азота внутри частиц. Обсуждаются размерные и геометрические эффекты при азотировании порошков железа.

Ключевые слова: низкотемпературное газовое азотирование, карбонильное железо, порошок, синтез, нитриды железа, микрочастицы, структура ядро-оболочка, аммиак, степень диссоциации, азотный потенциал, диффузия.

Введение

Материалы на основе микро- и наночастиц железа, покрытых оболочками, нашли множество практических применений в технике, биологии и медицине. Оболочки на частицах могут выполнять как защитную функцию, предотвращая металлическое ядро от коррозии и деградации в атмосфере воздуха и агрессивных средах, так и изменять эксплуатационные параметры частиц — электромагнитные характеристики, каталитическую активность, смачиваемость, средний удельный вес и другие свойства. Частицы со структурой ядро-оболочка относятся к особому классу композиционных материалов, функциональные свойства которых зависят не только от химического состава составляющих их материалов, но и от отношения объемов ядра и оболочки [1].

Порошки с магнитомягкими частицами железа со структурой ядро-оболочка интенсивно исследу-

ются в последнее время. Это связано с их использованием при создании композиционных материалов и покрытий для защиты от электромагнитного излучения, реологических дисперсных систем, биосовместимых магнитных жидкостей, применяемых для визуализации изображений, диагностики, гипертермии, магнитотерапии и целевой доставки лекарственных препаратов к определенным тканям организма. Оболочки на частицах железа синтезированы разными методами из благородных металлов, оксидов, углерода, полимеров и других материалов [1–3].

Благодаря уникальному сочетанию высоких магнитных, прочностных, трибологических, антикоррозионных характеристик и биосовместимости [4], особое внимание в качестве перспективного материала для оболочек привлекают к себе нитриды железа. Такие оболочки могут быть синтезированы на поверхности частиц методами низкотемпературной (ниже 590 °С — точки эвтектоидного превра-

щения $\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \alpha\text{-Fe} + \gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ химико-термической обработки порошков железа в газовом потоке частично диссоциированного аммиака. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по синтезу нитридов железа разных фаз ($\alpha\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$, $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$, $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$) при газовом азотировании в аммиаке порошков железа и его оксидов с частицами как нанометровых [5–8], так и микронных [9–12] размеров. Частицы со структурой “ядро – оболочка” Fe – Fe_xN были получены в [5, 10–12] и др.

Кроме отмеченных выше приложений, еще одной областью применения частиц нитридов железа является создание на их основе безникелевых порошковых сталей [13, 14]. Использование биосовместимых высокоазотистых порошковых сталей вместо никелевых сплавов, способных вызвать аллергическую реакцию, представляет несомненный интерес при производстве медицинского инструмента, имплантатов и эндопротезов. Помимо всего прочего, процесс синтеза нитридов железа в порошковых материалах протекает гораздо быстрее, чем традиционное газовое азотирование при поверхностном упрочнении массивных изделий в аммиаке [15], которое обычно проводят в интервале температур 500–590 °С и длится несколько десятков часов.

Теоретические представления об азотировании массивных металлических изделий в атмосфере аммиака хорошо известны [15, 16]. В многочисленных исследованиях детально изучены механизмы взаимодействия аммиака с поверхностью металлов. На основе решения диффузионных задач переноса азота в железе и сталях аналитическими и численными методами описана кинетика формирования и роста приповерхностных нитридных фаз в плоской геометрии (см., например, [16] и цитируемую там литературу). Однако, насколько известно авторам, опубликовано лишь несколько работ, в частности — [17, 18], в которых рассмотрены особенности химико-термической обработки и приведены оценки скорости азотирования применительно к частицам металлов в газовой атмосфере.

Следует отметить, что в ряде публикаций ([9, 19, 20] и др.) подчеркнута связь фазового состава синтезируемых нитридов в микронных порошках и в нанокристаллическом железе не только с температурой и длительностью процесса азотирования, но и со степенью диссоциации аммиака в реакторе. Поэтому, так же как и в традиционных процессах азотирования изделий, существенным элементом проведения контролируемого синтеза нитридов в порошковых материалах являются диагностика и контроль состава газовой атмосферы.

Цель данной работы — исследование принципиальной возможности синтеза однофазных оболочек $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ на частицах железа микронных размеров при низкотемпературном азотировании порошков в потоке частично диссоциированного аммиака. Задача исследований — создание качественной модели процесса азотирования порошков железа и прогнозирование условий обработки, обеспечивающих формирование оболочек $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ заданной толщины в зависимости от температуры, степени диссоциации аммиака и времени обработки. Такая модель может быть основана на адаптации теоретических представлений о механизмах традиционной химико-термической обработки к условиям синтеза нитридов в порошковых материалах с учетом диффузионных процессов переноса реагентов как в поровом пространстве порошка, так и внутри азотируемых частиц. В данной статье приводятся результаты серии экспериментов, проведенных при фиксированной температуре азотирования 400 °С. Выбор такой относительно низкой температуры азотирования был обусловлен необходимостью предотвращения процессов спекания и укрупнения исходных частиц порошка железа при химико-термической обработке.

Материалы, оборудование и методика эксперимента

Исходным материалом для синтеза нитридов служил порошок карбонильного железа марки ВС с частицами сферической формы размером 2–4 мкм и содержанием $\alpha\text{-Fe}$ не менее 99,5 масс. %.

Синтез проводили в горизонтальной трубчатой печи, подробное описание которой приведено в [11]. Толщина слоя азотируемого порошка карбонильного железа в установленной в реакторе кварцевой лодочке не превышала ~2–3 мм. Расход газов — аммиака, водорода и азота — регулировался в пределах ~0,3–1,0 л/мин. Азотирование осуществляли при атмосферном давлении и фиксированной температуре 400 °С при варьировании времени выдержки.

Химико-термическую обработку порошка проводили по следующей программе:

— продувка трубчатого кварцевого реактора водородом H₂ с нагревом печи до 400 °С со скоростью ~10 °С/мин и предварительное восстановление порошка карбонильного железа при этой температуре в потоке H₂ в течение ~30 мин;

— переключение газового потока на аммиак NH₃, азотирование в потоке NH₃ при температуре 400 °С на заданном временном интервале от 10 мин до 1 ч;

— отключение нагрева печи и подачи аммиака, охлаждение в потоке азота N_2 до комнатной температуры.

Парциальные давления аммиака NH_3 , водорода H_2 и азота N_2 в газовом потоке рассчитывали на основании показаний диссоциометра ГФ7, определяющего объемное содержание аммиака в газовой смеси. Температуру измеряли платинородиевой термопарой с точностью ± 3 °С. Фазовый состав и структурные характеристики порошков определяли на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием базы данных ICDD PDF-4. Ионное травление азотированных частиц и электронно-микроскопические исследования проводили на установке JEOL JAMP-9500F.

Качественная картина процесса и выбор режимов азотирования

Низкотемпературное газовое азотирование порошков можно отнести к многомасштабным процессам. Термическая диссоциация аммиака в объеме газа и на поверхности частиц порошка, перенос газа по порам порошковой засыпки, диффузия азота внутри частиц, образование нитридных фаз и другие процессы протекают на разных пространственных и временных масштабах.

Известно, что азот может растворяться в кристаллической решетке железа только в атомарном состоянии. Проточный аммиак NH_3 в рассматриваемом диапазоне температур частично диссоциирует в объеме газа на молекулярный азот N_2 и водород H_2 . Молекулярный азот N_2 инертен по отношению к железу вплоть до точки плавления. Источником атомарного азота при синтезе нитридов железа является “остаточный” аммиак, диссоциирующий на поверхности железа с выделением атомарного азота, который адсорбируется на поверхности:



Адсорбированные атомы азота N_{ad} могут диффундировать в твердую фазу ϕ (α , γ , ϵ или ζ)



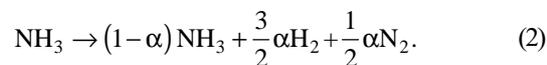
или снова покинуть поверхность



При температурах ниже 460 °С образованием молекулярного азота (реакция (1c)) можно пренебречь [16].

Диссоциация аммиака в газовой фазе является “медленной” с характерным временем порядка нескольких десятков секунд. Поэтому за время

прохождения газа через реактор она не успевает полностью завершиться, и в потоке присутствует остаточный аммиак:



Парциальные давления газов в частично диссоциированном аммиаке определяют следующим образом:

$$\begin{aligned} p_{NH_3} &= \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} p_{tot}, \\ p_{H_2} &= \frac{3}{2} \frac{\alpha}{(1+\alpha)} p_{tot}, \\ p_{N_2} &= \frac{1}{2} \frac{\alpha}{(1+\alpha)} p_{tot}. \end{aligned} \quad (3)$$

В приведенных формулах α — степень диссоциации аммиака, p_{tot} — полное давление в реакторе (обычно $p_{tot} = 1$ атм).

Реакционная способность газовой смеси и концентрация азота в поверхностном слое железа или его нитридов при химико-термической обработке в аммиаке связана с азотным потенциалом [15], определяемым как

$$r_N = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}}. \quad (4)$$

Концепцию азотного потенциала как важного технологического параметра для проведения контролируемого процесса азотирования, в том числе и наноматериалов, обсуждали во многих работах [16, 19–22].

Азотный потенциал может быть рассчитан по определенной в эксперименте степени диссоциации аммиака:

$$r_N = \frac{(1-\alpha)(1+\alpha)^{1/2}}{\left(\frac{3}{2}\alpha\right)^{3/2}} p_{tot}^{-1/2}. \quad (5)$$

Равновесные фазы нитридов, синтезируемые на поверхности железа, в зависимости от температуры T и азотного потенциала r_N газовой атмосферы определяли при помощи представленной на рис. 1 диаграммы Лэрера (по данным [22]). Затемненная область на рисунке соответствует условиям, при которых наиболее вероятно образование γ - Fe_4N .

В экспериментах требуемая степень диссоциации аммиака α , а, следовательно, и азотный потенциал r_N , при котором можно ожидать синтез определенной нитридной фазы, при заданной температуре прове-

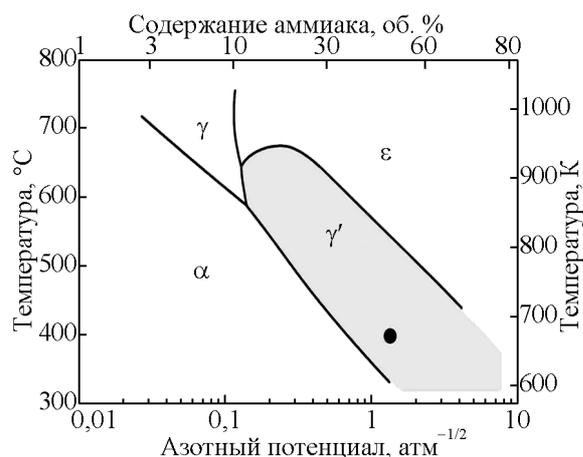


Рис. 1. Диаграмма Лэра (по данным [22]). Затененная область соответствует параметрам процесса r_N и T , при которых происходит синтез фазы γ' -Fe₄N. Черный кружок обозначает условия проведения представленных ниже экспериментов.

дения процесса устанавливается подбором скорости газового потока. Увеличение скорости течения приводит к снижению α .

Важным является также вопрос о выборе максимальной толщины засыпки, при которой возможно однородное азотирование по всему объему порошка. Здесь следует рассмотреть процесс диффузионной доставки молекул аммиака к поверхности частиц через поровое пространство порошкового слоя.

Молекулы газа движутся в порах, многократно отражаясь от поверхности частиц порошка и сталкиваясь между собой. Молекулярно-кинетическая теория дает следующее выражение для эффективного коэффициента диффузии газа в пористой среде:

$$D_e = \frac{\epsilon_p}{\eta_p} D_0, \quad (6)$$

где ϵ_p — пористость засыпки частиц, η_p — фактор извилистости пор, а “опорный” коэффициент диффузии D_0 определяется из соотношения

$$\frac{1}{D_0} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_b}. \quad (7)$$

Входящие сюда коэффициенты кнудсеновской D_K и объемной (молекулярной) D_b диффузии рассчитываются по формулам

$$D_K = \frac{1}{3} d_p v_T, \quad (8)$$

$$D_b = \frac{2}{3} \lambda v_T,$$

где λ — длина свободного пробега, v_T — тепловая скорость молекул, d_p — средний диаметр пор, примерно равный размеру частиц порошка. Формулы для коэффициентов объемной диффузии в многокомпонентных газах (в частности, в смеси NH₃, H₂ и N₂) достаточно громоздки и здесь не приведены. Обобщение на газовые смеси можно найти в [23, 24].

В аммиаке при давлении $p = 1$ атм и температуре $T = 400$ °C тепловая скорость молекул и длина свободного пробега составляют соответственно $v_T = 910$ м/с, $\lambda = 230$ нм. Для микронных порошков $\lambda \ll d_p$, поэтому перенос молекул происходит в переходном режиме по механизму, близкому к объемной диффузии. Фактор извилистости η_p в порошках с разной плотностью может изменяться в пределах 1 – 10. Для случайной плотной упаковки сферических частиц пористость равна $\epsilon_p = 0,42$, а фактор извилистости $\tau_p \approx 2$. Оценки в этом случае дают величину эффективного коэффициента диффузии $D_e \approx 2,5 \cdot 10^{-5}$ м²/с. Глубина проникновения молекул газа в порошок по порам за время t оцени-

вается как $z \approx (D_e t)^{1/2}$. Таким образом, для обновления аммиака в засыпке, например, на глубине ~0,5 см достаточно ~1 с, что на несколько порядков меньше времени азотирования порошка.

Скорость азотирования частиц существенным образом связана с их размером. В случае наночастиц, поскольку их размеры крайне малы, концентрация азота быстро выравнивается по их объему, и лимитирующей стадией, определяющей характерное время процесса в целом, является диссоциация молекул на поверхности (реакция (1a)). Для частиц микронных размеров складывается обратная ситуация. Время азотирования определяет “медленный” диффузионный перенос атомов азота в твердом теле.

Диффузия поглощенных атомов азота внутри частиц происходит по междоузлиям кристаллической решетки и носит температурно-активированный (аррениусовский) характер. Коэффициент диффузии азота в железе и его нитридных фазах определен из соотношения

$$D_N^\phi = D_0^\phi \exp\left(-\frac{Q_D^\phi}{RT}\right), \quad (9)$$

где D_0^ϕ — фактор диффузии, Q_D^ϕ — энергия активации, верхний индекс ϕ обозначает кристаллическую фазу, T — абсолютная температура, R — универсальная газовая постоянная. Существенно, что коэффициенты диффузии атомарного азота в чистом железе и в его нитридах сильно отличаются [15, 25, 26], причем $D_N^\alpha \gg D_N^{\gamma'} \gg D_N^\epsilon$.

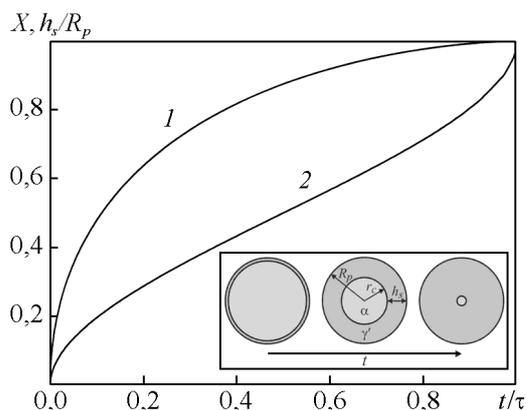


Рис. 2. Безразмерные степень превращения X (кривая 1) и толщина оболочки h_s/R_p (2) в зависимости от времени t/τ . На вставке дана схематическая иллюстрация модели сжимающегося ядра.

При азотировании частиц микронных размеров у их поверхности достаточно быстро образуется нитридный слой, который тормозит дальнейшее поступление атомов азота внутрь частиц, и формируется структура “ядро Fe – оболочка Fe₄N”. В этом случае лимитирующей стадией, как и при азотировании массивных образцов, является диффузионный массоперенос атомарного азота через слой нитрида. Такой процесс может быть описан моделью “сжимающегося ядра” (Shrinking Core Model) [27], рис. 2, вставка. В рамках этой модели фазовое превращение – образование нитрида железа Fe₄N происходит на поверхности уменьшающегося со временем ядра Fe:



Поскольку процесс контролируется диффузией атомов азота в приповерхностном слое нитрида, изменение степени азотирования X сферической частицы со временем t выражается следующим кинетическим уравнением [27]:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X). \quad (11)$$

Степень превращения X и постоянная времени τ определяют из соотношений

$$X = 1 - \frac{(4/3)\pi r_c^3}{(4/3)\pi R_p^3} = 1 - \left(\frac{r_c}{R_p}\right)^3, \quad (12)$$

$$\tau = \frac{\rho_{\text{Fe}} R_p^2}{6bD_{\text{N}}^{\gamma} C_{\text{Ns}}}, \quad (13)$$

где R_p — радиус частицы, r_c — радиус ядра, ρ_{Fe} — молярная плотность железа, C_{Ns} — молярная концентрация азота на поверхности частицы, $b = 4$ —

стехиометрический коэффициент в уравнении (10). Время “полного” азотирования частицы соответствует степени превращения $X = 1$ и равно τ .

Толщину приповерхностного нитридного слоя (оболочки) определяют как

$$h_s = R_p - r_c = \left[1 - (1 - X)^{1/3}\right] R_p. \quad (14)$$

Зависимости степени превращения и толщины оболочки от времени в безразмерном виде представлены на рис. 2.

Можно показать, что на начальной стадии азотирования, когда толщина нитридной оболочки мала по сравнению с радиусом частицы (малые степени превращения $X \ll 1$), изменение ее толщины со временем аппроксимируется формулой

$$h_s = \left(\frac{2bC_{\text{Ns}} D_{\text{N}}^{\gamma} t}{\rho_{\text{Fe}}}\right)^{1/2}. \quad (15)$$

Существенно, что в (15) нет зависимости от радиуса частицы R_p , то есть первоначальный рост оболочки описывается зависимостью для плоской геометрии. Сравнение (15) с выражением (13) для τ позволяет сделать вывод о том, что продвижение нитридного слоя в сферической частице происходит гораздо быстрее, в среднем примерно в 3 раза, чем в плоском образце. Это, как отмечено в [28], эффект чисто геометрический.

Входящие в выражения (13) и (15) молярные плотности ρ_{Fe} и C_{Ns} (в моль/м³) могут быть рассчитаны на основании приведенных в [25] кристаллографических данных для α -Fe (ОЦК-подрешетка атомов железа, параметр решетки $a_{\alpha} = 0,287$ нм) и γ -Fe₄N (ГЦК-подрешетка атомов железа, параметр решетки $a_{\gamma} = 0,380$ нм). Это дает значение отношения $\rho_{\text{Fe}}/C_{\text{Ns}} = 4,66$. Для определения коэффициента диффузии D_{N}^{γ} азота в γ -Fe₄N использовали результаты [26]: $D_0^{\gamma} = 2,63 \cdot 10^{-10}$ м²/с, $Q_D^{\gamma} = 83,5$ кДж/К. При $T = 400$ °С коэффициент диффузии $D_{\text{N}}^{\gamma} = 8,69 \cdot 10^{-17}$ м²/с, а время азотирования τ частиц размерами 2 – 4 мкм составляет 36 – 148 мин.

Приведенные выше качественные оценки позволяют выбрать режимы низкотемпературного газового азотирования микронных частиц железа в потоке аммиака и провести низкотемпературный синтез частиц нитридов железа с заданным составом и структурой: “ядро α -Fe – оболочка γ -Fe₄N” или однородные по объему частицы γ -Fe₄N.

Результаты экспериментов и обсуждение

При проведении экспериментов по азотированию микропорошков железа при температуре

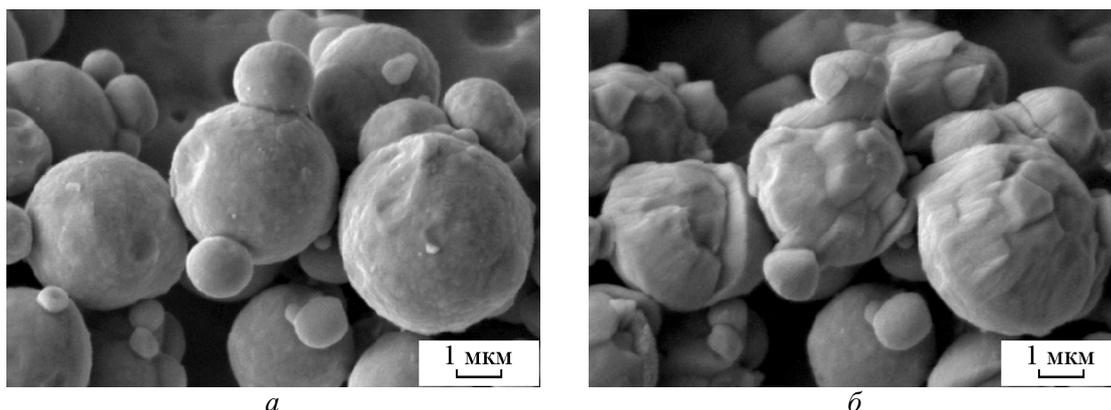


Рис. 3. Микрофотографии азотированных порошков железа: (а) до и (б) после ионного травления.

$T = 400$ °С расход подаваемого в реактор аммиака подбирали таким образом, чтобы степень объемной диссоциации аммиака составляла $\beta \approx 0,6$. Поскольку степень диссоциации молекул аммиака α из (2) связана с β соотношением $\alpha = \beta/(2 - \beta)$, то поддерживаемый азотный потенциал атмосферы в соответствии с (5) составлял $r_N \approx 1,32 \text{ атм}^{-1/2}$. Выбранные параметры процесса (r_N и T) обозначены черным кружком на диаграмме Лэраера (рис. 1) и попадают в область γ фазы. Микронные частицы со структурой ядро-оболочка удавалось синтезировать после азотирования порошка в течение 15–20 мин.

Микрофотографии таких частиц приведены рис. 3. Наружный слой нитрида на частицах обладает повышенной износостойкостью, что крайне затрудняет изготовление металлографических шлифов, поэтому для выявления структуры частицы подвергали ионному травлению в течение 1 ч на установке JEOL JAMP-9500F (рис. 3б). Фрагменты оболочек, оставшихся на ядрах частиц железа после ионного

травления, видны на рис. 3б. Отслаивание и разрушение оболочек при ионном травлении, по-видимому, связано с напряженным состоянием, в котором находилась слоистая структура $\alpha\text{-Fe} - \gamma\text{-Fe}_4\text{N}$.

Результаты количественного рентгенофазового анализа предварительно восстановленных в водороде исходных порошков карбонильного железа и порошков, азотированных в потоке аммиака в указанном режиме химико-термической обработки в течение 15 и 20 мин, представлены на рис. 4. Массовые концентрации $\alpha\text{-Fe}$ и $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ составляли соответственно 66,6 и 33,4 % после 15 мин и 17,2 и 82,8 % после 20 мин обработки. Других фаз системы Fe–N в проведенных экспериментах идентифицировано не было. Согласно приведенным выше оценкам толщина оболочек на частицах в результате обработки на протяжении 15–20 мин составляла 23–44 % от их радиуса. После азотирования продолжительностью 60 мин частицы порошка представляли собой однофазную систему $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$.

Известно, что при азотировании железа при температурах ниже эвтектоидной (590 °С) последовательно образуются $\alpha + [\text{N}]_\alpha \rightarrow \gamma\text{-Fe}_4\text{N} \rightarrow \epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ фазы [15]. Поэтому порошки с однофазной оболочкой $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ могут быть получены также и при высоких значениях азотного потенциала $r_N \gg 1 \text{ атм}^{-1/2}$, но с ограничением по времени синтеза, выбираемого так, чтобы не успевала зародиться ϵ фаза. Соответствующие результаты по азотированию порошка карбонильного железа при 300 °С приведены в [11]. Количественный рентгенофазовый анализ микрочастиц после азотирования в течение 60 мин показал, что концентрации $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ составляли соответственно 80,12 и 19,88 %. При увеличении времени азотирования до 300 мин при тех же условиях эксперимента была идентифицирована и $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ фаза. Массовые концентрации $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ и $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$

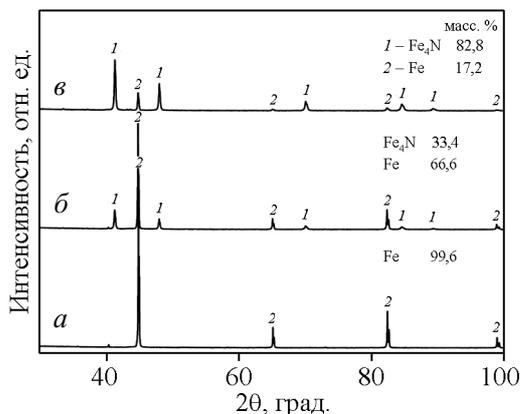


Рис. 4. Дифрактограммы порошков: а – предварительно восстановленного исходного порошка карбонильного железа, и азотированных порошков в течение, мин: б – 15, в – 20.

составляли соответственно 9,52, 43,30 и 47,10 %. Помимо времени синтеза, еще одним фактором, способствующим образованию ϵ фазы, может также быть разброс частиц по размерам, поскольку мелкие частицы порошка быстрее насыщаются азотом.

Азотирование порошков с контролируемым азотным потенциалом атмосферы r_N , попадающим в область γ на диаграмме Лэра, представляется более предпочтительным, так как позволяет избежать образования нежелательных фаз нитридов железа в полидисперсных порошках.

Заключение

Исследован низкотемпературный синтез однофазных оболочек γ -Fe₄N на частицах железа микронных размеров при азотировании порошков карбонильного железа в потоке частично диссоциированного аммиака. Показано, что синтез частиц со структурой ядро-оболочка и заданным фазовым составом возможен при одновременном контроле основных параметров процесса: температуры, степени диссоциации аммиака и времени обработки. При температуре 400 °С и азотном потенциале атмосферы $r_N \approx 1,3 \text{ атм}^{-1/2}$ оболочки толщиной порядка 1 мкм формируются на частицах через ~15 – 20 мин, а через ~60 мин обработки порошок состоит из одной γ -Fe₄N фазы.

Представлены теоретические представления об азотировании микронных порошков железа, на базе которых можно прогнозировать условия обработки, необходимые для формирования оболочек γ -Fe₄N заданной толщины. Качественная модель процесса основана на использовании диаграммы Лэра для выбора температуры и азотного потенциала атмосферы, учета переноса аммиака в поровом пространстве порошка по механизму смешанной диффузии, описании диффузии атомарного азота внутри частиц и движения фронта фазового перехода в рамках модели “сжимающегося ядра”. Проведено обсуждение размерных и геометрических эффектов при химико-термической обработке порошков. В частности, оказалось существенным, что время азотирования частиц микронных размеров определяет “медленный” диффузионный перенос атомов азота в нитридной оболочке в отличие от наночастиц, когда лимитирующим процессом является диссоциация молекул аммиака на поверхности.

Синтезируемые азотированные частицы железа со структурой ядро-оболочка, сочетающие высокие электромагнитные, антикоррозионные, и механические свойства, представляют интерес для создания новых функциональных композиционных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант РФФИ 15-03-04769-а.

Литература

1. Chaudhuri R.G., Paria S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chemical Reviews*, 2011, v. 112, p. 2373 – 2433.
2. Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Розенфельд М.А., Коварский А.Л. Многофункциональные биосовместимые покрытия на магнитных наночастицах. *Успехи химии*, 2012, т. 81, № 11, с. 1026 – 1050.
3. Гервальд А. Ю., Грицкова И. А., Прокопов Н. И. Синтез магнитсодержащих полимерных микросфер. *Успехи химии*, 2010, т. 79, № 3, с. 249 – 260.
4. Bhattacharyya S. Iron nitride family at reduced dimensions: A review of their synthesis protocols and structural and magnetic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, v. 119, p. 1601 – 1622.
5. Kita E., Shibata K., Yanagihara H., Sasaki Y., Kishimoto M. Magnetic properties of core-shell type Fe₁₆N₂ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, v. 310, p. 2411 – 2413.
6. Yamashita S., Masubuchi Y., Nakazawa Y., Okayama T., Tsuchiya M., Kikkawa S. Crystal structure and magnetic properties of “ α ”-Fe₁₆N₂ containing residual α -Fe prepared by low-temperature ammonia nitridation. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, v. 194, p. 76 – 79.
7. Cao M., Wang R., Fang X., Cui Z., Chang T., Yang H. Preparing γ -Fe₄N ultrafine powder by twice-nitriding method. *Powder Technology*, 2001, v. 115, p. 96 – 98.
8. Huang W., Wu J., Guo W., Li R., Cui L. Preparation and magnetic properties of nanoscale ϵ -Fe₃N particles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, v. 443, 48 – 52.
9. Yamaguchi T., Sakita M., Nakamura M., Kobira T. Synthesis and characteristics of Fe₄N powders and thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, v. 215, p. 529 – 531.
10. Luo X., Liu S. Preparation and chemical stability of iron-nitride-coated iron microparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, v. 308, p. L1 – L4.
11. Ковалев Е.П., Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Гнедовец А.Г., Зеленский В.А. Низкотемпературный синтез микронных порошков нитридов системы Fe – N. *Перспективные материалы*. 2013, № 7, с. 61 – 66.
12. Wang T. C., Kimura S. Fluidized-bed nitridation of stainless steel powder. *Material and Manufacturing Process*, 1997, v. 12, p. 275 – 290.
13. Белянчиков Л.Н. Новые высокоазотистые коррозионно-стойкие, инструментальные и быстрорежущие марки стали. *Электротехнология*, 2008, № 6, с. 16 – 21.
14. Анциферов В.Н., Горбачев И.И., Оглезнева С.А., Попов В.В. Структурно-фазовый состав и свойства механически легированных высокоазотистых порошковых сталей. *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2010, № 4, с. 9 – 18.

15. Лактин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали. М.: Машиностроение, 1976, 256 с.
16. Mittemeijer E.J., Somers M.A. Thermochemical surface engineering of steels: improving materials performance. Elsevier, 2014, 816 p.
17. Minagawa M., Yanagihara H., Kishimoto M., Kita E. Synthesis of ϵ -Fe_xN ($2 \leq x \leq 3$) submicron particles and the diffusion mechanism of nitrogen atoms. Materials Transactions, 2010, v. 51, p. 2173 – 2176.
18. Qiu Y., Gao L. Nitridation reaction of aluminum powder in flowing ammonia. Journal of the European Ceramic Society, 2003, v. 23, p. 2015 – 2022.
19. Pelka R., Kielbasa K., Arabczyk W. Catalytic ammonia decomposition during nanocrystalline iron nitriding at 475 °C with NH₃/H₂ mixtures of different nitriding potentials. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, v. 118, p. 6178 – 6185.
20. Moszynski, D. Nitriding of nanocrystalline iron in the atmospheres with variable nitriding potential. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, v. 118, p. 15440 – 15447.
21. Банных О.А., Зинченко В.М., Прусаков Б.А., Сыропятов В.Я. Развитие азотирования в России. Четвертый период (1980 – н.в.): Новые направления развития НХТО. Металловедение и термическая обработка металлов, 2001, № 4, с. 3 – 9.
22. Mittemeijer E.J., Somers, M.A. Thermodynamics, kinetics, and process control of nitriding. Surface Engineering, 1997, v. 13, p. 483 – 497.
23. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностранной литературы, 1961, 928 с.
24. Cunningham R.E., Williams R.J.J. Diffusion in gases and porous media. New York, Springer Science, 1980, 275 p.
25. Somers M.A., Mittemeijer E.J. Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995, v. 26, p. 57 – 74.
26. Belmonte T., Gouné M., Michel H. Numerical modeling of interstitial diffusion in binary systems. Application to iron nitriding. Materials Science and Engineering A, 2001, v. 302, p. 246 – 257.
27. Levenspiel O. Chemical reaction engineering. New York, Wiley, 1999, 668 p.
28. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979, 344с.
4. Bhattacharyya S. Iron nitride family at reduced dimensions: A review of their synthesis protocols and structural and magnetic properties. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, vol. 119, pp. 1601 – 1622.
5. Kita E., Shibata K., Yanagihara H., Sasaki Y., Kishimoto M. Magnetic properties of core-shell type Fe₁₆N₂ nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, vol. 310, pp. 2411 – 2413.
6. Yamashita S., Masubuchi Y., Nakazawa Y., Okayama T., Tsuchiya M., Kikkawa S. Crystal structure and magnetic properties of “ α' -Fe₁₆N₂” containing residual α -Fe prepared by low-temperature ammonia nitridation. Journal of Solid State Chemistry, 2012, vol. 194, pp. 76 – 79.
7. Cao M., Wang R., Fang X., Cui Z., Chang T., Yang H. Preparing γ -Fe₄N ultrafine powder by twice-nitriding method. Powder Technology, 2001, vol. 115, pp. 96 – 98.
8. Huang W., Wu J., Guo W., Li R., Cui L. Preparation and magnetic properties of nanoscale ϵ -Fe₃N particles. Journal of Alloys and Compounds, 2007, vol. 443, pp. 48 – 52.
9. Yamaguchi T., Sakita M., Nakamura M., Kobira T. Synthesis and characteristics of Fe₄N powders and thin films. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, vol. 215, pp. 529 – 531.
10. Luo X., Liu S. Preparation and chemical stability of iron-nitride-coated iron microparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, vol. 308, pp. L1 – L4.
11. Kovalev E.P., Alymov M.I., Ankinin A.B., Gnedovets A.G., Zelenskii V.A. Low-temperature synthesis of micron nitride powders of the Fe – N system. Inorganic Materials: Applied Research, 2014, vol. 5, no. 2, pp. 168 – 172.
12. Wang T. C., Kimura S. Fluidized-bed nitridation of stainless steel powder. Material and Manufacturing Process, 1997, vol. 12, pp. 275 – 290.
13. Belyanchikov, L. N. New high-nitrogen corrosion-resistant tool and high-speed steels. Russian Metallurgy (Metally), 2008, no. 8, pp. 761 – 765.
14. Antsiferov V.N., Gorbachyov I.I., Oglezneva, S.A., Popov V.V. Structure-phase composition and properties of mechanically alloyed high-nitrogen powder steels. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2012, vol. 53, no. 4, pp. 321 – 329.
15. Lakhtin Yu.M., Kogan Ya.D., *Azotirovanie stali* [Nitriding of steel]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1976, 256 p.
16. Mittemeijer E.J., Somers M.A. Thermochemical surface engineering of steels: improving materials performance. Elsevier, 2014, 816 p.
17. Minagawa M., Yanagihara H., Kishimoto M., Kita, E. Synthesis of ϵ -Fe_xN ($2 \leq x \leq 3$) submicron particles and the diffusion mechanism of nitrogen atoms. Materials Transactions, 2010, vol. 51, pp. 2173 – 2176.
18. Qiu Y., Gao L. Nitridation reaction of aluminum powder in flowing ammonia. Journal of the European Ceramic Society, 2003, vol. 23, pp. 2015 – 2022.
19. Pelka R., Kielbasa K., Arabczyk W. Catalytic ammonia decomposition during nanocrystalline iron nitriding at 475 °C with NH₃/H₂ mixtures of different nitriding potentials. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, vol. 118, pp. 6178 – 6185.

References

1. Chaudhuri R.G., Paria S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. Chemical Reviews, 2011, vol. 112, pp. 2373 – 2433.
2. Bychkova A.V., Sorokina O.N., Rosenfeld M.A., Kovarski A.L. Multifunctional biocompatible coatings on magnetic nanoparticles. Russian Chemical Reviews, 2012, vol. 81, no. 11, pp. 1026 – 1050.
3. Gervald A.Yu., Gritskova I.A., Prokopov N.I. Synthesis of magnetic polymeric microspheres. Russian Chemical Reviews, 2010, vol. 79, no. 3, pp. 219 – 229.

20. Moszynski, D. Nitriding of nanocrystalline iron in the atmospheres with variable nitriding potential. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, pp. 15440–15447.
21. Bannykh O.A., Zinchenko V.M., Prusakov B.A., Syropyatov V.Y. Development of nitriding in Russia. Fourth period (1980–Present Time): New directions in the development of LTCTT. *Metal Science and Heat Treatment*, 2001, vol. 43, no. 3, pp. 131 – 137.
22. Mittemeijer E.J., Somers, M.A. Thermodynamics, kinetics, and process control of nitriding. *Surface Engineering*, 1997, vol. 13, pp. 483 – 497.
23. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. *Molecular theory of gases and liquids*. New York, Wiley, 1954, 1219 p.
24. Cunningham R.E., Williams R.J.J. *Diffusion in gases and porous media*. New York, Springer Science, 1980, 275 p.
25. Somers M.A., Mittemeijer E.J. Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1995, vol. 26, pp. 57 – 74.
26. Belmonte T., Gouné M., Michel H. Numerical modeling of interstitial diffusion in binary systems. Application to iron nitriding. *Materials Science and Engineering A*, 2001, vol. 302, pp. 246 – 257.
27. Levenspiel O. *Chemical reaction engineering*. New York, Wiley, 1999, 668 p.
28. Geguzin Ya.E. *Diffuzionnaya zona* [The diffusion zone]. Moscow, Nauka, 1979. 344 p.

Статья поступила в редакцию 17.08.2015 г.

Гнедовец Алексей Григорьевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119991 г. Москва, Ленинский пр. 49), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физикохимии и моделирования процессов осаждения покрытий, синтеза и обработки частиц. E-mail: agg@imet.ac.ru.

Анкудинов Алексей Борисович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119991 г. Москва, Ленинский пр. 49), научный сотрудник, специалист в области материаловедения и порошковой металлургии. E-mail: a-58@bk.ru.

Зеленский Виктор Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119991 г. Москва, Ленинский пр. 49), кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области порошковой металлургии и технологии получения ультрадисперсных порошковых материалов. E-mail: zelensky55@bk.ru.

Ковалев Евгений Петрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119991 г. Москва, Ленинский пр. 49), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области материаловедения, композиционных материалов и трибологии. E-mail: genykovalev@yandex.ru.

Вишневская-Вайнерт Ханна — Институт обработки металлов давлением (61-139 Польша, г. Познань, ул. Иоанна Павла II, 14), доктор технических наук, директор института, специалист в области порошковой металлургии и обработки металлов давлением. E-mail: weinert@inor.poznan.pl.

Алымов Михаил Иванович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119991 г. Москва, Ленинский пр. 49), Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (142432 Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 8), член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией (ИМЕТ), директор (ИСМАН), ведущий специалист в области физикохимии поверхности, порошковой металлургии и наноматериалов. E-mail: alymov@imet.ac.ru.

Synthesis of micron particles with Fe – Fe₄N core-shell structure by low-temperature gaseous nitriding of iron powder in a stream of ammonia

**A. G. Gnedovets, A. B. Ankudinov, V. A. Zelenskii, E. P. Kovalev,
H. Wisniewska-Weinert, M. I. Alymov**

The results of studies on the synthesis of single-phase γ -Fe₄N shells on micron-sized particles of iron at low temperature gaseous nitriding of carbonyl iron powder in a stream of ammonia are presented. The synthesis of particles with such a structure is possible while controlling the number of process parameters: temperature, degree of dissociation of ammonia and treatment time. It was found that at a temperature $T = 400$ °C and nitriding potential of atmosphere $r_N \approx 1,3 \text{ atm}^{-1/2}$ the shells with thickness of $\sim 1 \mu\text{m}$ formed on the particles in $\sim 15 - 20$ minutes, and after about 60 minutes of treatment the powder consisted of single γ -Fe₄N phase. The mechanisms of formation of microparticles with a core-shell structure were considered. Qualitative model was developed for the description of chemical and thermal processing of micron iron powder with an account for diffusion of ammonia molecules in the pore space of the powder and atomic nitrogen diffusion inside the particles. The geometric and dimensional effects in the nitriding of iron powders have been discussed.

Keywords: low-temperature gaseous nitriding, carbonyl iron, powder materials, synthesis, iron nitrides, microparticles, core-shell structure, ammonia, degree of dissociation, nitriding potential, diffusion.

Gnedovets Alexey — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (119991, Moscow, Leninsky pr., 49), PhD (phys.-math.), senior scientist. Specialist in the field of physics, chemistry and modeling of processes of coating deposition, synthesis and processing of ultrafine particles. E-mail: agg@imet.ac.ru.

Ankudinov Alexey — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (119991, Moscow, Leninsky pr., 49), scientist. Specialist in the field of materials science and powder metallurgy. E-mail: a-58@bk.ru.

Zelenskii Viktor — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (119991, Moscow, Leninsky pr., 49), PhD (phys.-math.), leading scientist. Specialist in the field of powder metallurgy and technology of synthesis of ultrafine powder materials. E-mail: zelensky55@bk.ru.

Kovalev Evgeny — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, (119991, Moscow, Leninsky pr., 49), PhD (eng.), leading scientist. A specialist in the field of materials science, composite materials and tribology. E-mail: genykovalev@yandex.ru.

Wisniewska-Weinert Hanna — Metal Forming Institute (61-139 Poland, Poznan, ul. Jana Pawla II, 14), DrSci (eng.), director, specialist in the field of powder metallurgy and metal forming. E-mail: weinert@inop.poznan.pl.

Alymov Mikhail — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (119991, Moscow, Leninsky pr., 49), Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences (142432 Moscow Region, Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8) Corresponding member of Russian Academy of Sciences, DrSci (eng.), professor, head of laboratory (IMET), director (ISMAN). Leading specialist in the field of surface science, powder metallurgy and nanomaterials. E-mail: alymov@imet.ac.ru.